



日 本 国 特 許 庁  
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office

出 願 年 月 日

Date of Application:

2001年 9月10日

出 願 番 号

Application Number:

特願2001-273152

出 願 人

Applicant(s):

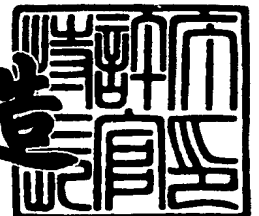
三洋電機株式会社

RECEIVED  
APR 9 - 2002  
TC 1700

2001年12月28日

特 許 庁 長 官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

及 川 耕 造



出証番号 出証特2001-3112272

【書類名】 特許願

【整理番号】 NAA1011072

【提出日】 平成13年 9月10日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 H01M 4/00  
H01M 10/00

【発明者】

【住所又は居所】 大阪府守口市京阪本通2丁目5番5号 三洋電機株式会社  
社内

【氏名】 小笠原 毅

【発明者】

【住所又は居所】 大阪府守口市京阪本通2丁目5番5号 三洋電機株式会社  
社内

【氏名】 森川 有紀

【発明者】

【住所又は居所】 大阪府守口市京阪本通2丁目5番5号 三洋電機株式会社  
社内

【氏名】 徳田 光紀

【発明者】

【住所又は居所】 大阪府守口市京阪本通2丁目5番5号 三洋電機株式会社  
社内

【氏名】 矢野 睦

【発明者】

【住所又は居所】 大阪府守口市京阪本通2丁目5番5号 三洋電機株式会社  
社内

【氏名】 藤谷 伸

【特許出願人】

【識別番号】 000001889

【氏名又は名称】 三洋電機株式会社

【代表者】 桑野 幸徳

【代理人】

【識別番号】 100087572

【弁理士】

【氏名又は名称】 松川 克明

【先の出願に基づく優先権主張】

【出願番号】 特願2001- 21579

【出願日】 平成13年 1月30日

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 009656

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9401514

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 アルカリ蓄電池用ニッケル極及びアルカリ蓄電池

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 水酸化ニッケルからなる活物質粒子を含むペーストを導電性芯体に塗布し、これを乾燥させたアルカリ蓄電池用ニッケル極において、上記の活物質粒子の表面に、ナトリウム含有コバルト酸化物からなる導電層が形成されると共に、タングステン又はその化合物の粉末が添加されていることを特徴とするアルカリ蓄電池用ニッケル極。

【請求項 2】 請求項 1 に記載したアルカリ蓄電池用ニッケル極において、前記のナトリウム含有コバルト酸化物中におけるナトリウム元素の量が 0.1 ～ 1.0 重量%の範囲であることを特徴とするアルカリ蓄電池用ニッケル極。

【請求項 3】 請求項 1 又は 2 に記載したアルカリ蓄電池用ニッケル極において、水酸化ニッケルからなる活物質粒子に対して、前記のナトリウム含有コバルト酸化物からなる導電層中におけるコバルト元素の量が 1 ～ 1.0 重量%の範囲であることを特徴とするアルカリ蓄電池用ニッケル極。

【請求項 4】 請求項 1 ～ 3 の何れか 1 項に記載のアルカリ蓄電池用ニッケル極において、水酸化ニッケルからなる活物質粒子の表面に上記の導電層が形成された全体の重量に対して、添加させたタングステン又はその化合物の粉末中におけるタングステン元素の量が 0.2 ～ 4.0 重量%の範囲であることを特徴とするアルカリ蓄電池用ニッケル極。

【請求項 5】 請求項 1 ～ 4 の何れか 1 項に記載のアルカリ蓄電池用ニッケル極において、前記のタングステン又はその化合物の粉末の平均粒子径が 100  $\mu\text{m}$  以下であることを特徴とするアルカリ蓄電池用ニッケル極。

【請求項 6】 請求項 1 ～ 5 の何れか 1 項に記載のアルカリ蓄電池用ニッケル極において、前記の水酸化ニッケルからなる活物質粒子中に、亜鉛，コバルト，カルシウム，マグネシウム，アルミニウム，マンガン，イットリウム及びイッテルビウムよりなる群から選択される少なくとも 1 種の元素が固溶されていることを特徴とするアルカリ蓄電池用ニッケル極。

【請求項 7】 請求項 6 に記載のアルカリ蓄電池用ニッケル極において、前

記の水酸化ニッケルからなる活物質粒子中に、亜鉛とコバルトとから選択される少なくとも1種の元素が固溶されてることを特徴とするアルカリ蓄電池用ニッケル極。

【請求項8】 請求項6又は7に記載のアルカリ蓄電池用ニッケル極において、前記の水酸化ニッケルにおけるニッケルと前記の元素との総量に対して、前記の元素の割合が10原子%以下であることを特徴とするアルカリ蓄電池用ニッケル極。

【請求項9】 請求項1～8の何れか1項に記載のアルカリ蓄電池用ニッケル極において、前記のタングステン又はその化合物の粉末の他に、イットリウム、イッテルビウム、カルシウム、アルミニウム、エルビウム、ガドリニウム、ツリウム、ルテチウム、亜鉛及びニオブよりなる群から選ばれた少なくとも1種の元素又はその化合物の粉末が添加されていることを特徴とするアルカリ蓄電池用ニッケル極。

【請求項10】 請求項9に記載のアルカリ蓄電池用ニッケル極において、前記のタングステン又はその化合物の粉末の他に、イットリウム又はその化合物の粉末が添加されていることを特徴とするアルカリ蓄電池用ニッケル極。

【請求項11】 請求項10に記載のアルカリ蓄電池用ニッケル極において、前記のイットリウムの化合物が $Y_2O_3$ であることを特徴とするアルカリ蓄電池用ニッケル極。

【請求項12】 正極と負極とアルカリ電解液とを備えたアルカリ蓄電池において、その正極に前記の請求項1～7の何れか1項に記載のアルカリ蓄電池用ニッケル極を用いたことを特徴とするアルカリ蓄電池。

【請求項13】 請求項13に記載のアルカリ蓄電池において、カリウムとリチウムとナトリウムとを含むアルカリ電解液を用いたことを特徴とするアルカリ蓄電池。

【請求項14】 請求項13に記載のアルカリ蓄電池において、前記のアルカリ電解液が、水酸化カリウムを $4.0 \sim 10.0 \text{ mol/l}$ 、水酸化リチウムを $0.1 \sim 2.0 \text{ mol/l}$ 、水酸化ナトリウムを $0.2 \sim 4.0 \text{ mol/l}$ の割合で含むことを特徴とするアルカリ蓄電池。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

この発明は、ニッケル-水素蓄電池、ニッケル-カドミウム蓄電池等のアルカリ蓄電池及びこのようなアルカリ蓄電池の正極に使用するアルカリ蓄電池用ニッケル極に係り、特に、水酸化ニッケルからなる活物質粒子を含むペーストを導電性芯体に塗布し、これを乾燥させたアルカリ蓄電池用ニッケル極を改善して、高温環境下におけるアルカリ蓄電池の充放電サイクル特性を向上させた点に特徴を有するものである。

【0002】

【従来の技術】

従来、ニッケル-水素蓄電池、ニッケル-カドミウム蓄電池に代表されるアルカリ蓄電池においては、その正極として、一般に水酸化ニッケルを活物質に用いたアルカリ蓄電池用ニッケル極が使用されていた。

【0003】

ここで、このようなアルカリ蓄電池用ニッケル極においては、活物質として使用する水酸化ニッケルの導電性が低いため、一般に、芯金となる穿孔鋼板等にニッケル粉末を充填させて焼結させた焼結基板に、活物質である水酸化ニッケルを含浸させた焼結式のニッケル極が用いられていた。

【0004】

しかし、このような焼結式のニッケル極の場合、ニッケル粉末における粒子間の結合が弱く、基板における多孔度を高くすると、ニッケル粉末が脱落しやすくなるため、実用上、基板の多孔度を80%程度とするのが限界で、活物質の水酸化ニッケルを多く充填させることができず、容量の大きなアルカリ蓄電池を得ることが困難であった。

【0005】

また、上記の焼結式ニッケル極の場合、穿孔鋼板等の芯金を使用するため、一般に活物質の充填密度が小さく、さらに、焼結により形成されたニッケル粉末の細孔は10 $\mu$ m以下と小さいため、活物質を充填させるにあたっては、煩雑な工

程を数サイクルも繰り返す溶液含浸法を用いなければならず、その生産性が悪い等の問題というもあった。

## 【0006】

このため、水酸化ニッケルからなる活物質粒子にメチルセルロース等の結合剤の水溶液を加えて混練させたペーストを、発泡ニッケル等の多孔度の大きい導電性芯体に塗布し、これを乾燥させたペースト式のアルカリ蓄電池用ニッケル極が用いられるようになった。

## 【0007】

ここで、このようなペースト式のアルカリ蓄電池用ニッケル極の場合、多孔度が95%以上の導電性芯体を用いることができ、導電性芯体に多くの活物質を充填させて、容量の大きなアルカリ蓄電池を得ることができると共に、導電性芯体に対して活物質を簡単に充填させることができ、生産性も向上した。

## 【0008】

しかし、このようなペースト式のアルカリ蓄電池用ニッケル極において、導電性芯体に多くの活物質を充填させるために、多孔度の大きい導電性芯体を用いると、この導電性芯体における集電性が悪くなって、活物質の利用率が低下するという問題があった。

## 【0009】

このため、近年においては、このようなペースト式のアルカリ蓄電池用ニッケル極において、上記の水酸化ニッケルからなる活物質粒子に、導電剤として、金属コバルト、コバルトの酸化物や水酸化物からなるコバルト化合物を添加し、充電により上記の金属コバルトやコバルト化合物をオキシ水酸化コバルト $\beta$ - $\text{CoOOH}$ に酸化させ、これにより電極内における導電性を高めて、活物質の利用率を向上させることが行われるようになった。

## 【0010】

しかし、このように水酸化ニッケルからなる活物質粒子に、導電剤として金属コバルトやコバルト化合物を添加させた場合においても、このペースト式のアルカリ蓄電池用ニッケル極をアルカリ蓄電池の正極に用い、高温環境下において充電させると、正極における酸素発生過電圧が低くなり、水酸化ニッケルをオキシ

水酸化ニッケルに酸化させる充電反応以外に、副反応として酸素発生反応が起こり、充電特性が低下するという問題があった。

【 0 0 1 1 】

このため、最近においては、ペースト式のアルカリ蓄電池用ニッケル極において、特開平 8 - 2 2 2 2 1 3 号公報に示されるように、水酸化ニッケルからなる活物質粒子の表面に、金属コバルトやコバルト化合物からなる導電剤を添加させると共にタングステン化合物等を添加し、このタングステン化合物等により正極における酸素発生過電圧を高めて、高温での充電特性を向上させるようにしたものが提案されている。

【 0 0 1 2 】

しかし、このように水酸化ニッケルからなる活物質粒子の表面に、金属コバルトやコバルト化合物からなる導電剤の他にタングステン化合物等を添加したペースト式のアルカリ蓄電池用ニッケル極を用いた場合においても、高温環境下において充放電を行うと、放電時における放電深度が深くなるため、前記のように金属コバルトやコバルト化合物が酸化されたオキシ水酸化コバルトが水酸化コバルトに還元され、この水酸化コバルトがアルカリ蓄電池におけるアルカリ電解液中に溶解した後、これが活物質粒子の表面に析出するようになる。

【 0 0 1 3 】

ここで、上記のように水酸化コバルトがアルカリ電解液中に溶解して析出する場合、その速度が早いため、上記のように高温環境下において充放電を何度も繰り返して行くと、水酸化コバルトが水酸化ニッケルからなる活物質粒子の表面に均一に析出されなくなって、水酸化コバルトが活物質粒子の表面において偏析すると共に、水酸化コバルトの一部が活物質粒子の細孔内に拡散し、これによりアルカリ蓄電池用ニッケル極における導電性が次第に低下し、高温環境下における充放電サイクル特性が悪くなるという問題があった。

【 0 0 1 4 】

【発明が解決しようとする課題】

この発明は、水酸化ニッケルからなる活物質粒子を含むペーストを導電性芯体に塗布し、これを乾燥させたアルカリ蓄電池用ニッケル極及びこのアルカリ蓄電



池用ニッケル極を正極に用いたアルカリ蓄電池における上記のような問題を解決することを課題とするものである。

## 【 0 0 1 5 】

すなわち、この発明においては、上記のようなアルカリ蓄電池用ニッケル極を正極に用いたアルカリ蓄電池を、高温環境下において充放電させた場合において、このアルカリ蓄電池の放電容量が低下するのを抑制し、高温環境下における充放電サイクル特性を向上させることを課題とするものである。

## 【 0 0 1 6 】

## 【課題を解決するための手段】

この発明におけるアルカリ蓄電池用ニッケル極においては、上記のような課題を解決するため、水酸化ニッケルからなる活物質粒子を含むペーストを導電性芯体に塗布し、これを乾燥させたアルカリ蓄電池用ニッケル極において、上記の活物質粒子の表面に、ナトリウム含有コバルト酸化物からなる導電層を形成すると共に、タングステン又はその化合物の粉末を添加させるようにしたのである。

## 【 0 0 1 7 】

そして、この発明におけるアルカリ蓄電池用ニッケル極のように、水酸化ニッケルからなる活物質粒子の表面にナトリウム含有コバルト酸化物からなる導電層を設けると、このナトリウム含有コバルト酸化物の電気伝導率が金属コバルトやコバルト化合物を用いた場合に比べて高いため、電極内における集電性が高くなり、活物質の利用率が向上する。

## 【 0 0 1 8 】

また、この発明におけるアルカリ蓄電池用ニッケル極のように、水酸化ニッケルからなる活物質粒子の表面にナトリウム含有コバルト酸化物からなる導電層を設けると共にタングステン又はその化合物の粉末を添加させると、このアルカリ蓄電池用ニッケル極を用いたアルカリ蓄電池を高温環境下において充放電させた場合においても、放電時にこのナトリウム含有コバルト酸化物が水酸化コバルトに還元されて、アルカリ蓄電池におけるアルカリ電解液中に溶解するのが抑制されると共に、ナトリウム含有コバルト酸化物の一部が水酸化コバルトに還元されたとしても、上記のタングステン又はその化合物の作用により、水酸化コバルト

がアルカリ電解液中に溶解して析出する速度が遅くなり、水酸化コバルトが活物質粒子の表面において偏析するのが防止されると共に、水酸化コバルトの一部が活物質粒子の細孔内に拡散するのも抑制され、高温環境下における充放電サイクル特性が向上する。

## 【0019】

そして、この発明におけるアルカリ蓄電池用ニッケル極において、水酸化ニッケルからなる活物質粒子の表面に、ナトリウム含有コバルト酸化物からなる導電層を形成するにあたっては、活物質粒子に対して金属コバルト粉末、水酸化コバルト粉末、一酸化コバルト粉末、オキシ水酸化コバルト粉末を混合させ、或いは活物質粒子の表面に金属コバルトや、水酸化コバルトや、一酸化コバルトや、オキシ水酸化コバルトの層を形成し、その後、これに水酸化ナトリウム水溶液を添加し、酸素存在下において50～200℃の温度で加熱処理することによって形成することができる。

## 【0020】

ここで、上記のように加熱処理する温度を50～200℃にするのは、加熱処理する温度が50℃未満の場合には、電気伝導性の低い $\text{CoH}_2\text{O}_2$ が析出する一方、加熱処理する温度が200℃を超えた場合には、電気伝導性の低い四酸化三コバルト $\text{Co}_3\text{O}_4$ が析出し、何れの場合にも導電性の高い導電層が得られなくなるためである。なお、活物質粒子の表面にオキシ水酸化コバルトの粒子を添加させたり、オキシ水酸化コバルトの層を形成した場合には、50℃未満の温度で加熱処理しても $\text{CoH}_2\text{O}_2$ が析出することはないが、ナトリウムが含有されにくくなって導電性の高い導電層が得られなくなる。ここで、上記のように加熱処理する時間については特に限定されず、使用する水酸化ナトリウムの濃度や加熱処理する温度等によって適宜変更させるようにし、一般的には0.5～10時間加熱処理させるようにする。

## 【0021】

そして、上記のようにして水酸化ニッケルからなる活物質粒子の表面に、ナトリウム含有コバルト酸化物からなる導電層を形成した場合、このナトリウム含有コバルト酸化物の化学的構造は定かではないが、極めて高い電気伝導性を有する

ことから、コバルト酸化物とナトリウムとの単なる混合物ではなく、コバルト酸化物の結晶中にナトリウムが挿入された構造になった層間化合物であると考えられる。

#### 【0022】

また、上記のように水酸化ニッケルからなる活物質粒子の表面に、金属コバルトや水酸化コバルトや一酸化コバルトの層を形成するにあたっては、水酸化ニッケル粉末に対して、金属コバルト粉末や水酸化コバルト粉末や一酸化コバルト粉末を加え、これを不活性ガス雰囲気中において、圧縮磨砕粉碎機により乾式混合するメカニカルチャージ法によって形成することができる。

#### 【0023】

また、水酸化ニッケルからなる活物質粒子の表面に水酸化コバルトの層を形成するにあたっては、硫酸コバルト等のコバルト塩の水溶液に水酸化ニッケル粉末を添加し、これを攪拌しながら水酸化ナトリウム水溶液等のアルカリ水溶液を滴下してpHを11程度にし、その後、これを攪拌しながら所定時間反応させて、水酸化コバルトを水酸化ニッケル粒子の表面に析出させることにより形成することもできる。

#### 【0024】

また、水酸化ニッケルからなる活物質粒子の表面にオキシ水酸化コバルトの層を形成するにあたっては、例えば、水酸化ニッケルからなる活物質粒子の表面に上記のようにして水酸化コバルトの層を形成した後、これを40℃程度に加熱した過酸化水素水と反応させて、水酸化コバルトを酸化することにより形成することができる。

#### 【0025】

そして、上記のように水酸化ニッケルからなる活物質粒子の表面にナトリウム含有コバルト酸化物からなる導電層を形成するにあたり、活物質粒子に対する導電層の量が少ないと、アルカリ蓄電池用ニッケル極の導電性を十分に向上させることができなくなる一方、活物質粒子に対する導電層の量が多くなり過ぎると、アルカリ蓄電池用ニッケル極中における水酸化ニッケルの割合が少なくなつて、放電容量が減少する。このため、水酸化ニッケルからなる活物質粒子に対する導

電層中におけるコバルト元素の量を、1～10重量%の範囲にすることが好ましい。

## 【0026】

また、上記のナトリウム含有コバルト酸化物からなる導電層において、このナトリウム含有コバルト酸化物中におけるナトリウム元素の量が多くなり過ぎたり、少なくなり過ぎたりすると、ナトリウム含有コバルト酸化物が高温での放電時に水酸化コバルトに還元されやすくなる。このため、上記のナトリウム含有コバルト酸化物中におけるナトリウム元素の量を、0.1～10重量%の範囲にすることが好ましい。

## 【0027】

また、上記のような導電層が形成された活物質粒子の表面に、タングステン又はその化合物の粉末を添加させるにあたって、その添加量が少なくなると、高温環境下において充放電サイクル特性が低下するのを十分に抑制することができなくなる一方、その添加量が多くなり過ぎると、アルカリ蓄電池用ニッケル極中における水酸化ニッケルの割合が少なくなると放電容量が減少する。このため、水酸化ニッケルからなる活物質粒子の表面に上記の導電層が形成された全体の重量に対して、添加させたタングステン又はその化合物の粉末中におけるタングステン元素の量が0.2～4.0重量%の範囲になるようにすることが好ましい。なお、上記のタングステンの化合物としては、例えば、 $WO_2$  や  $WO_3$  等を用いることができる。

## 【0028】

また、上記のタングステンやその化合物の粉末の粒径が大きくなると、導電層が形成された活物質粒子の表面に対して接触するタングステンやその化合物の粉末の面積が少なくなると、十分な効果が得られなくなるため、タングステンやその化合物の粉末として、平均粒径が $100\mu m$ 以下のものを用いることが好ましい。

## 【0029】

さらに、この発明におけるアルカリ蓄電池用ニッケル極において、上記の水酸化ニッケルからなる活物質粒子中に、亜鉛、コバルト、カルシウム、マグネシウ

ム、アルミニウム、マンガン、イットリウム及びイッテルビウムよりなる群から選択される少なくとも1種の元素を固溶させると、固溶させた元素の作用によって、アルカリ電解液中におけるカリウムイオン等が活物質である水酸化ニッケルの結晶中にインターカレーションされるのが抑制され、アルカリ電解液のドライアウトによる充放電容量の低下が抑制されるようになる。特に、亜鉛とコバルトとから選択される少なくとも1種の元素を固溶させると、アルカリ電解液中におけるカリウムイオン等が活物質である水酸化ニッケルの結晶中にインターカレーションされるのがさらに抑制されて、充放電容量が低下するのが一層抑制されるようになる。なお、水酸化ニッケルからなる活物質粒子中に固溶させる上記の元素の割合が多くなると、水酸化ニッケルの割合が少なくなると、電池の容量が低下するため、水酸化ニッケルと上記の元素との総量に対する上記の元素の割合を10原子%以下にすることが望ましい。

## 【0030】

また、この発明におけるアルカリ蓄電池用ニッケル極において、上記のようにナトリウム含有コバルト酸化物からなる導電層が形成された活物質粒子の表面に対して、タングステンやその化合物の粉末の他に、イットリウム、イッテルビウム、カルシウム、アルミニウム、エルビウム、ガドリニウム、ツリウム、ルテチウム、亜鉛及びニオブよりなる群から選ばれた少なくとも1種の元素又はその化合物の粉末を添加させると、高温環境下における充放電サイクル特性がより一層向上され、その中でもイットリウム又はその化合物の粉末を添加させると、さらに高温環境下における充放電サイクル特性が向上し、特に、 $Y_2O_3$ の粉末を添加させると、高温環境下における充放電サイクル特性が著しく向上する。

## 【0031】

また、この発明におけるアルカリ蓄電池用ニッケル極において、上記のような活物質粒子を含むペーストを塗布させる導電性芯体としては、例えば、ニッケル発泡体、フェルト状金属繊維体、パンチングメタル等を用いることができる。

## 【0032】

また、上記のようなアルカリ蓄電池用ニッケル極を正極に使用したアルカリ蓄電池としては、負極に水素吸蔵合金電極を用いたニッケル-水素蓄電池、負極に

カドミウム電極を用いたニッケル-カドミウム蓄電池、負極に亜鉛電極を用いたニッケル-亜鉛蓄電池等が挙げられる。

## 【 0 0 3 3 】

また、このようなアルカリ蓄電池において、高温条件での充電特性を向上させて、過充電時における酸素発生を抑制するためには、カリウムとリチウムとナトリウムとを含むアルカリ電解液を用いることが好ましく、特に、水酸化カリウムを  $4.0 \sim 10.0 \text{ mol/l}$ 、水酸化リチウムを  $0.1 \sim 2.0 \text{ mol/l}$ 、水酸化ナトリウムを  $0.2 \sim 4.0 \text{ mol/l}$  の割合で含むアルカリ電解液を用いることがより好ましい。

## 【 0 0 3 4 】

## 【実施例】

以下、この発明に係るアルカリ蓄電池用ニッケル極及びこのアルカリ蓄電池用ニッケル極を正極に用いたアルカリ蓄電池について実施例を挙げて具体的に説明すると共に、この実施例におけるアルカリ蓄電池においては、高温での充放電サイクル特性が向上することを比較例を挙げて明らかにする。なお、この発明におけるアルカリ蓄電池用ニッケル極及びアルカリ蓄電池は、下記の実施例に示したものに限定されるものではなく、その要旨を変更しない範囲において適宜変更して実施できるものである。

## 【 0 0 3 5 】

## (実施例 1)

実施例 1 においては、アルカリ蓄電池用ニッケル極を作製するにあたり、 $10.5 \text{ g}$  の硫酸コバルトを溶解させた  $1 \text{ リットル}$  の硫酸コバルト水溶液に、活物質である水酸化ニッケルの粉末を  $100 \text{ g}$  加え、これを攪拌しながら  $10 \text{ 重量\%}$  の水酸化ナトリウム水溶液を加えて、この溶液の  $\text{pH}$  を  $11$  に調整しながら  $1 \text{ 時間}$  攪拌を続けた後、沈殿物を濾取し、この沈殿物を水洗した後、真空乾燥させて、活物質である水酸化ニッケル粒子の表面に水酸化コバルトの層が形成された粉末を得た。

## 【 0 0 3 6 】

次いで、水酸化ニッケル粒子の表面に水酸化コバルトの層が形成された粉末と

、25重量%の水酸化ナトリウム水溶液とを1:10の重量比で混合し、これを90℃で5時間加熱処理した後、これを水洗し、60℃で乾燥させて、活物質である水酸化ニッケル粒子の表面にナトリウム含有コバルト酸化物からなる導電層が形成された粉末を得た。

## 【0037】

ここで、このようにして活物質である水酸化ニッケル粒子の表面にナトリウム含有コバルト酸化物からなる導電層を形成した場合、活物質である水酸化ニッケル粒子に対する導電層中におけるコバルト元素の量は4重量%であった。

## 【0038】

また、上記のナトリウム含有コバルト酸化物からなる導電層中におけるナトリウムの量を調べるため、上記の場合と同様に、水酸化コバルト粉末と25重量%の水酸化ナトリウム水溶液とを1:10の重量比で混合し、これを90℃で5時間加熱処理した後、これを水洗し、60℃で乾燥させてナトリウム含有コバルト酸化物を作製し、このナトリウム含有コバルト酸化物について原子吸光分析によりナトリウムの量を求めたところ、ナトリウム含有コバルト酸化物中におけるナトリウム元素の量は1重量%であり、また酸化還元滴定により求めたコバルトの価数は3.1であった。

## 【0039】

そして、上記のようにして水酸化ニッケル粒子の表面にナトリウム含有コバルト酸化物からなる導電層が形成された粉末に対して、タングステン化合物である平均粒径が1 $\mu$ mのWO<sub>3</sub>粉末を100:2.52の重量比で混合させ、この混合物100重量部に対して、結着剤として1重量%のメチルセルロース水溶液を20重量部加え、これを混練してペーストを調製し、このペーストを導電性芯体である発泡ニッケル（多孔度95%、平均孔径200 $\mu$ m）に充填し、これを乾燥させ、加圧成型して、アルカリ蓄電池用ニッケル極を作製した。なお、このアルカリ蓄電池用ニッケル極においては、上記のようにナトリウム含有コバルト酸化物からなる導電層が形成された水酸化ニッケル粒子全体の重量に対して、WO<sub>3</sub>粉末中におけるタングステン元素の量が2重量%になっていた。

## 【0040】

次に、上記のようにして作製したアルカリ蓄電池用ニッケル極を正極に使用する一方、負極に一般に用いられているペースト式カドミウム極を、セパレータにポリアミド不織布を使用し、またアルカリ電解液には、1リットル中にKOHが336.6g、NaOHが20.0g、LiOH・H<sub>2</sub>Oが41.9g溶解された水溶液を使用して、図1に示すようなAAサイズのアルカリ蓄電池を作製した。なお、上記のアルカリ電解液においては、水酸化カリウムの濃度が6.0mol/l、水酸化ナトリウムの濃度が0.5mol/l、水酸化リチウムの濃度が1.0mol/lになっている。

## 【0041】

ここで、アルカリ蓄電池を作製するにあたっては、図1に示すように、上記の正極1と負極2との間にセパレータ3を介在させ、これらをスパイラル状に巻いて電池缶4内に収容させた後、この電池缶4内に上記のアルカリ電解液を注液して封口し、正極1を正極リード5を介して正極蓋6に接続させると共に、負極2を負極リード7を介して電池缶4に接続させ、電池缶4と正極蓋6とを絶縁パッキン8により電氣的に分離させるようにした。

## 【0042】

また、正極蓋6と正極外部端子9との間にコイルスプリング10を設け、電池の内圧が異常に上昇した場合には、このコイルスプリング10が圧縮されて電池内部のガスが大気中に放出されるようにした。

## 【0043】

## (実施例2)

実施例2においては、アルカリ蓄電池用ニッケル極を作製するにあたり、上記の実施例1の場合と同様にして、活物質である水酸化ニッケル粒子の表面にナトリウム含有コバルト酸化物からなる導電層が形成された粉末を得た後、この粉末に対して平均粒径が1μmのW粉末を100:2の重量比で混合させるようにし、それ以外は、上記の実施例1の場合と同様にしてアルカリ蓄電池用ニッケル極を作製した。

## 【0044】

そして、このようにして作製したアルカリ蓄電池用ニッケル極を正極に用いる



以外は、上記の実施例 1 の場合と同様にして、実施例 2 のアルカリ蓄電池を作製した。

## 【 0 0 4 5 】

## (実施例 3)

実施例 3 においては、アルカリ蓄電池用ニッケル極を作製するにあたり、上記の実施例 1 の場合と同様にして、活物質である水酸化ニッケル粒子の表面にナトリウム含有コバルト酸化物からなる導電層が形成された粉末を得た後、この粉末に対して、平均粒径が  $1\ \mu\text{m}$  の  $\text{WO}_3$  粉末と平均粒径が  $1\ \mu\text{m}$  の W 粉末とを 1 0 0 : 1 . 2 6 : 1 の重量比で混合させるようにし、それ以外は、上記の実施例 1 の場合と同様にしてアルカリ蓄電池用ニッケル極を作製した。なお、このアルカリ蓄電池用ニッケル極においても、ナトリウム含有コバルト酸化物からなる導電層が形成された水酸化ニッケル粒子全体の重量に対するタングステン元素の量が 2 重量%になっていた。

## 【 0 0 4 6 】

そして、このようにして作製したアルカリ蓄電池用ニッケル極を正極に用いる以外は、上記の実施例 1 の場合と同様にして、実施例 3 のアルカリ蓄電池を作製した。

## 【 0 0 4 7 】

## (比較例 1)

比較例 1 においては、アルカリ蓄電池用ニッケル極を作製するにあたり、上記の実施例 1 の場合と同様にして活物質である水酸化ニッケル粒子の表面にナトリウム含有コバルト酸化物からなる導電層が形成された粉末を得た後、この粉末に  $\text{WO}_3$  粉末を加えないようにし、この粉末 1 0 0 重量部に対して、結着剤として 1 重量%のメチルセルロース水溶液を 2 0 重量部加え、それ以外は、上記の実施例 1 の場合と同様にしてアルカリ蓄電池用ニッケル極を作製した。

## 【 0 0 4 8 】

そして、このようにして作製したアルカリ蓄電池用ニッケル極を正極に用いる以外は、上記の実施例 1 の場合と同様にして、比較例 1 のアルカリ蓄電池を作製した。

## 【 0 0 4 9 】

## (比較例 2)

比較例 2 においては、アルカリ蓄電池用ニッケル極を作製するにあたり、活物質である水酸化ニッケル粉末と、金属コバルト粉末と、平均粒径が  $1\ \mu\text{m}$  の  $\text{WO}_3$  粉末とを 100 : 8 : 3 の重量比で混合し、この混合物 100 重量部に対して、結着剤として 1 重量% のメチルセルロース水溶液を 20 重量部加え、その後は、上記の実施例 1 の場合と同様にしてアルカリ蓄電池用ニッケル極を作製した。

## 【 0 0 5 0 】

そして、このようにして作製したアルカリ蓄電池用ニッケル極を正極に用いる以外は、上記の実施例 1 の場合と同様にして、比較例 2 のアルカリ蓄電池を作製した。

## 【 0 0 5 1 】

## (比較例 3)

比較例 3 においては、アルカリ蓄電池用ニッケル極を作製するにあたり、上記の実施例 1 の場合と同様にして、活物質である水酸化ニッケル粒子の表面に水酸化コバルトの層が形成された粉末を得た後、この粉末に対して水酸化ナトリウム水溶液による処理を行わないようにし、水酸化ニッケル粒子の表面に水酸化コバルトの層が形成された粉末と平均粒径が  $1\ \mu\text{m}$  の  $\text{WO}_3$  粉末とを 100 : 2.52 の重量比で混合し、その後は、上記の実施例 1 の場合と同様にしてアルカリ蓄電池用ニッケル極を作製した。

## 【 0 0 5 2 】

そして、このようにして作製したアルカリ蓄電池用ニッケル極を正極に用いる以外は、上記の実施例 1 の場合と同様にして、比較例 3 のアルカリ蓄電池を作製した。

## 【 0 0 5 3 】

次に、上記のようにして作製した実施例 1 ~ 3 及び比較例 1 ~ 3 の各アルカリ蓄電池について、それぞれ  $25^\circ\text{C}$  の温度条件下において、充電電流  $100\ \text{mA}$  で 16 時間充電した後、放電電流  $1000\ \text{mA}$  で  $1.0\ \text{V}$  まで放電し、これを 1 サイクルとして 5 サイクルの充放電を行い、実施例 1 ~ 3 及び比較例 1 ~ 3 の各ア

ルカリ蓄電池における5サイクル目の放電容量を求めた。

【0054】

そして、上記の実施例1のアルカリ蓄電池における5サイクル目の放電容量を100とし、実施例1～3及び比較例1～3の各アルカリ蓄電池における放電容量の相対指数を容量特性として下記の表1に示した。

【0055】

また、上記のように5サイクルの充放電を行った実施例1～3及び比較例1～3の各アルカリ蓄電池について、それぞれ60℃の高温条件下において、充電電流500mAで2時間充電した後、放電電流500mAで1.0Vまで放電し、これを1サイクルとする充放電サイクル試験を行い、その放電容量が60℃の高温条件下における1サイクル目の放電容量の80%以下に低下するまでのサイクル数を求めた。

【0056】

そして、上記の実施例1のアルカリ蓄電池におけるサイクル数を100として、実施例1～3及び比較例1～3の各アルカリ蓄電池におけるサイクル数の相対指数を充放電サイクル特性として下記の表1に示した。

【0057】

【表1】

	導電剤の種類	添加剤の種類	容量特性	充放電サイクル特性
実施例1	Na含有Co酸化物	WO <sub>3</sub>	100	100
実施例2	Na含有Co酸化物	W	100	103
実施例3	Na含有Co酸化物	WO <sub>3</sub> + W	100	103
比較例1	Na含有Co酸化物	—	98	58
比較例2	金属コバルト	WO <sub>3</sub>	86	47
比較例3	水酸化コバルト	WO <sub>3</sub>	87	50

## 【 0 0 5 8 】

この結果から明らかなように、活物質である水酸化ニッケル粒子の表面にナトリウム含有コバルト酸化物からなる導電層を形成すると共にタングステン又はその化合物の粉末を添加させた粉末を用いて作製したアルカリ蓄電池用ニッケル極を正極に使用した実施例 1 ～ 3 の各アルカリ蓄電池は、比較例 1 ～ 3 の各アルカリ蓄電池に比べて、高温条件下における充放電サイクル特性が著しく向上していた。

## 【 0 0 5 9 】

## (実施例 A 1 ～ A 4)

実施例 A 1 ～ A 4 においては、アルカリ蓄電池用ニッケル極を作製するにあたり、上記の実施例 1 の場合と同様にして、活物質である水酸化ニッケル粒子の表面に水酸化コバルトの層が形成された粉末を得た後、この粉末を水酸化ナトリウム水溶液を用いて処理し、水酸化ニッケル粒子の表面にナトリウム含有コバルト酸化物からなる導電層を形成するにあたり、上記の 2 5 重量%の水酸化ナトリウム水溶液に代えて、実施例 A 1 では 5 重量%の水酸化ナトリウム水溶液を、実施例 A 2 では 1 0 重量%の水酸化ナトリウム水溶液を、実施例 A 3 では 4 0 重量%の水酸化ナトリウム水溶液を、実施例 A 4 では 4 5 重量%の水酸化ナトリウム水溶液を用い、それ以外は、上記の実施例 1 の場合と同様にして、各アルカリ蓄電池用ニッケル極を作製した。

## 【 0 0 6 0 】

ここで、上記のようにして形成したナトリウム含有コバルト酸化物からなる導電層中における各ナトリウムの量を調べるため、上記の場合とほぼ同様に、水酸化コバルト粉末に対して、5 重量%の水酸化ナトリウム水溶液、1 0 重量%の水酸化ナトリウム水溶液、4 0 重量%の水酸化ナトリウム水溶液、4 5 重量%の水酸化ナトリウム水溶液をそれぞれ 1 : 1 0 の重量比で混合し、これらを 9 0 °C で 5 時間加熱処理した後、これらを水洗し、6 0 °C で乾燥させて各ナトリウム含有コバルト酸化物を作製した。そして、このように作製した各ナトリウム含有コバルト酸化物について、原子吸光分析によりナトリウム元素の量を求めたところ、実施例 A 1 に対応するものでは 0 . 0 5 重量%、実施例 A 2 に対応するものでは

0. 1 重量%、実施例 A 3 に対応するものでは 1 0 重量%、実施例 A 4 に対応するものでは 1 2 重量%になっていた。

## 【 0 0 6 1 】

そして、上記のようにして作製した各アルカリ蓄電池用ニッケル極を正極に用い、それ以外は、上記の実施例 1 の場合と同様にして、実施例 A 1 ～ A 4 の各アルカリ蓄電池を作製した。

## 【 0 0 6 2 】

次に、上記のようにして作製した実施例 A 1 ～ A 4 の各アルカリ蓄電池についても、上記の実施例 1 の場合と同様にして、2 5℃の温度条件下において充放電を繰り返して行い、5 サイクル目の放電容量を求め、その後、6 0℃の高温条件下において充放電を繰り返して行い、放電容量が 6 0℃の高温条件下における 1 サイクル目の放電容量の 8 0 % 以下に低下するまでのサイクル数を求めた。

## 【 0 0 6 3 】

そして、上記の実施例 1 のアルカリ蓄電池における 5 サイクル目の放電容量及びサイクル数を 1 0 0 とし、実施例 A 1 ～ A 4 の各アルカリ蓄電池における放電容量及びサイクル数の相対指数を容量特性及び充放電サイクル特性として、下記の表 2 に示した。

## 【 0 0 6 4 】

【表 2】

	Na 含有 Co 酸化物中の Na 量 (重量%)	容量特性	充放電サイクル特性
実施例 A 1	0. 0 5	8 9	6 5
実施例 A 2	0. 1	9 5	9 2
実施例 1	1	1 0 0	1 0 0
実施例 A 3	1 0	9 9	9 9
実施例 A 4	1 2	8 9	7 5

## 【 0 0 6 5 】

この結果、ナトリウム含有コバルト酸化物中におけるナトリウム元素の量が 0 . 1 ~ 1 0 重量%の範囲になった導電層を設けたアルカリ蓄電池用ニッケル極を用いた実施例 1 , A 2 , A 3 のアルカリ蓄電池は、ナトリウム元素の量が上記の範囲外になった導電層を設けたアルカリ蓄電池用ニッケル極を用いた実施例 A 1 , A 4 のアルカリ蓄電池に比べて、容量特性及び高温条件下における充放電サイクル特性が優れていた。

## 【 0 0 6 6 】

(実施例 B 1 ~ B 4 )

実施例 B 1 ~ B 4 においては、アルカリ蓄電池用ニッケル極を作製するにあたり、1 リットルの硫酸コバルト水溶液中における硫酸コバルトの量を上記の実施例 1 の場合と変更し、硫酸コバルトの量を、実施例 B 1 では 1 . 3 1 g、実施例 B 2 では 2 . 6 3 g、実施例 B 3 では 2 6 . 3 g、実施例 B 4 では 3 1 . 6 g にし、それ以外は、上記の実施例 1 の場合と同様にして、各アルカリ蓄電池用ニッケル極を作製した。

## 【 0 0 6 7 】

ここで、上記のようにして作製した各アルカリ蓄電池用ニッケル極において、活物質である水酸化ニッケル粒子の表面に形成されたナトリウム含有コバルト酸化物からなる導電層中におけるコバルト元素の量は、下記の表 3 に示すように、活物質である水酸化ニッケル粒子に対して、実施例 B 1 のものでは 0 . 5 重量%、実施例 B 2 のものでは 1 . 0 重量%、実施例 B 3 のものでは 1 0 重量%、実施例 B 2 のものでは 1 2 重量%になっていた。

## 【 0 0 6 8 】

そして、上記のようにして作製した各アルカリ蓄電池用ニッケル極を正極に用い、それ以外は、上記の実施例 1 の場合と同様にして、実施例 B 1 ~ B 4 の各アルカリ蓄電池を作製した。

## 【 0 0 6 9 】

次に、上記のようにして作製した実施例 B 1 ~ B 4 の各アルカリ蓄電池についても、上記の実施例 1 の場合と同様にして、2 5 ℃の温度条件下において充放電

を繰り返して行い、5サイクル目の放電容量を求め、その後、60℃の高温条件下において充放電を繰り返して行い、放電容量が60℃の高温条件下における1サイクル目の放電容量の80%以下に低下するまでのサイクル数を求めた。

## 【0070】

そして、上記の実施例1のアルカリ蓄電池における5サイクル目の放電容量及びサイクル数を100とし、実施例B1～B4の各アルカリ蓄電池における放電容量及びサイクル数の相対指数を容量特性及び充放電サイクル特性として、下記の表3に示した。

## 【0071】

【表3】

	活物質粒子に対するCoの割合 (重量%)	容量特性	充放電サイクル特性
実施例B1	0.5	90	74
実施例B2	1	98	98
実施例1	4	100	100
実施例B3	10	95	100
実施例B4	12	89	100

## 【0072】

この結果、ナトリウム含有コバルト酸化物からなる導電層中におけるコバルト元素の量が活物質である水酸化ニッケル粒子に対して1～10重量%の範囲になったアルカリ蓄電池用ニッケル極を用いた実施例1、B2、B3のアルカリ蓄電池は、コバルト元素の量が0.5重量%になったアルカリ蓄電池用ニッケル極を用いた実施例B1のアルカリ蓄電池に比べて、容量特性や高温条件下における充放電サイクル特性が優れており、またコバルト元素の量が12重量%になったアルカリ蓄電池用ニッケル極を用いた実施例B4のアルカリ蓄電池に比べて、容量特性が優れていた。

## 【0073】

## (実施例C1～C6)

実施例C1～C6においては、アルカリ蓄電池用ニッケル極を作製するにあたって、上記の実施例1の場合と同様にして、活物質である水酸化ニッケル粒子の表面にナトリウム含有コバルト酸化物からなる導電層が形成された粉末を得た後、このように導電層が形成された粉末に対して平均粒径が $1\mu\text{m}$ の $\text{WO}_3$ 粉末を混合させるにあたり、導電層が形成された上記の粉末と平均粒径が $1\mu\text{m}$ の $\text{WO}_3$ 粉末との重量比を、実施例C1では100:0.01、実施例C2では100:0.06、実施例C3では100:0.25、実施例C4では100:3.8、実施例C5では100:5.0、実施例C6では100:6.3にし、それ以外は、上記の実施例1の場合と同様にして、各アルカリ蓄電池用ニッケル極を作製した。

## 【0074】

ここで、上記のようにして作製した各アルカリ蓄電池用ニッケル極において、ナトリウム含有コバルト酸化物からなる導電層が形成された水酸化ニッケル粒子全体の重量に対するタングステン元素の量を求めた結果、下記の表4に示すように、実施例C1では0.01重量%、実施例C2では0.05重量%、実施例C3では0.2重量%、実施例C4では3重量%、実施例C5では4重量%、実施例C6では5重量%になっていた。

## 【0075】

そして、上記のようにして作製した各アルカリ蓄電池用ニッケル極を正極に用い、それ以外は、上記の実施例1の場合と同様にして、実施例C1～C6の各アルカリ蓄電池を作製した。

## 【0076】

次に、上記のようにして作製した実施例C1～C6の各アルカリ蓄電池についても、上記の実施例1の場合と同様にして、 $25^\circ\text{C}$ の温度条件下において充放電を繰り返して行い、5サイクル目の放電容量を求め、その後、 $60^\circ\text{C}$ の高温条件下において充放電を繰り返して行い、放電容量が $60^\circ\text{C}$ の高温条件下における1サイクル目の放電容量の80%以下に低下するまでのサイクル数を求めた。



## 【 0 0 7 7 】

そして、上記の実施例 1 のアルカリ蓄電池における 5 サイクル目の放電容量及びサイクル数を 1 0 0 とし、実施例 C 1 ～ C 6 の各アルカリ蓄電池における放電容量及びサイクル数の相対指数を容量特性及び充放電サイクル特性として、下記の表 4 に示した。

## 【 0 0 7 8 】

【表 4】

	導電層が設けられた活物質粒子 に対する W の割合 (重量%)	容量特性	充放電サイクル特性
実施例 C 1	0. 0 1	1 0 0	8 9
実施例 C 2	0. 0 5	1 0 0	9 0
実施例 C 3	0. 2	1 0 0	9 5
実施例 1	2	1 0 0	1 0 0
実施例 C 4	3	9 8	1 0 0
実施例 C 5	4	9 7	1 0 0
実施例 C 6	5	8 9	1 0 0

## 【 0 0 7 9 】

この結果、ナトリウム含有コバルト酸化物からなる導電層が形成された水酸化ニッケル粒子全体の重量に対するタングステン元素の量が 0. 2 ～ 4. 0 重量% の範囲になったアルカリ蓄電池用ニッケル極を用いた実施例 1, C 3 ～ C 5 のアルカリ蓄電池は、タングステン元素の量が 0. 0 1 重量% や 0. 0 5 重量% になったアルカリ蓄電池用ニッケル極を用いた実施例 C 1, C 2 のアルカリ蓄電池に比べて高温条件下における充放電サイクル特性が優れており、またタングステン元素の量が 5 重量% になったアルカリ蓄電池用ニッケル極を用いた実施例 C 6 のアルカリ蓄電池に比べて容量特性が優れていた。

## 【 0 0 8 0 】

## (実施例 D 1 ~ D 6)

実施例 D 1 ~ D 6 においては、アルカリ蓄電池用ニッケル極を作製するにあたり、上記の実施例 1 の場合と同様にして、活物質である水酸化ニッケル粒子の表面にナトリウム含有コバルト酸化物からなる導電層が形成された粉末を得た後、このように導電層が形成された粉末に対して  $\text{WO}_3$  粉末を 100 : 2.52 の重量比になるように混合させるにあたり、平均粒径が異なる  $\text{WO}_3$  粉末を用いるようにし、下記の表 5 に示すように、平均粒径が、実施例 D 1 では  $0.1 \mu\text{m}$ 、実施例 D 2 では  $10 \mu\text{m}$ 、実施例 D 3 では  $20 \mu\text{m}$ 、実施例 D 4 では  $50 \mu\text{m}$ 、実施例 D 5 では  $100 \mu\text{m}$ 、実施例 D 6 では  $150 \mu\text{m}$  になった  $\text{WO}_3$  粉末を用い、それ以外は、上記の実施例 1 の場合と同様にして、各アルカリ蓄電池用ニッケル極を作製した。

## 【0081】

そして、上記のようにして作製した各アルカリ蓄電池用ニッケル極を正極に用い、それ以外は、上記の実施例 1 の場合と同様にして、実施例 D 1 ~ D 6 の各アルカリ蓄電池を作製した。

## 【0082】

次に、上記のようにして作製した実施例 D 1 ~ D 6 の各アルカリ蓄電池についても、上記の実施例 1 の場合と同様にして、 $25^\circ\text{C}$  の温度条件下において充放電を繰り返して行い、5 サイクル目の放電容量を求め、その後、 $60^\circ\text{C}$  の高温条件下において充放電を繰り返して行い、放電容量が  $60^\circ\text{C}$  の高温条件下における 1 サイクル目の放電容量の 80 % 以下に低下するまでのサイクル数を求めた。

## 【0083】

そして、上記の実施例 1 のアルカリ蓄電池における 5 サイクル目の放電容量及びサイクル数を 100 とし、実施例 D 1 ~ D 6 の各アルカリ蓄電池における放電容量及びサイクル数の相対指数を容量特性及び充放電サイクル特性として、下記の表 5 に示した。

## 【0084】

【表 5】

	WO <sub>3</sub> 粒子の平均粒径 ( $\mu\text{m}$ )	容量特性	充放電サイクル特性
実施例 D 1	0. 1	1 0 0	1 0 0
実施例 1	1	1 0 0	1 0 0
実施例 D 2	1 0	1 0 0	1 0 0
実施例 D 3	2 0	9 9	1 0 0
実施例 D 4	5 0	9 8	1 0 0
実施例 D 5	1 0 0	9 8	9 6
実施例 D 6	1 5 0	9 7	8 2

## 【0 0 8 5】

この結果、ナトリウム含有コバルト酸化物からなる導電層が形成された水酸化ニッケル粒子に対して、平均粒径が  $100\mu\text{m}$  以下の WO<sub>3</sub> 粉末を添加させたアルカリ蓄電池用ニッケル極を用いた実施例 1, D 1 ~ D 5 のアルカリ蓄電池は、平均粒径が  $150\mu\text{m}$  の WO<sub>3</sub> 粉末を添加させたアルカリ蓄電池用ニッケル極を用いた実施例 D 6 のアルカリ蓄電池に比べて、高温条件下における充放電サイクル特性が優れていた。

## 【0 0 8 6】

## (実施例 E 1 ~ E 1 3)

実施例 E 1 ~ E 1 3 においては、アルカリ蓄電池用ニッケル極を作製するにあたり、上記の実施例 1 の場合と同様にして、活物質である水酸化ニッケル粒子の表面にナトリウム含有コバルト酸化物からなる導電層が形成された粉末を得た後、このように導電層が形成された粉末  $100$  重量部に対して、平均粒径が  $1\mu\text{m}$  の WO<sub>3</sub> 粉末を  $2.52$  重量部加えると共に、実施例 E 1 では Y<sub>2</sub> O<sub>3</sub> 粉末を  $1.27$  重量部、実施例 E 2 では Y 粉末を  $1.00$  重量部、実施例 E 3 では Y (O H)<sub>3</sub> 粉末を  $1.57$  重量部、実施例 E 4 では Y b<sub>2</sub> O<sub>3</sub> 粉末を  $1.14$  重量部

、実施例 E 5 では  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  粉末を 1.84 重量部、実施例 E 6 では  $\text{Al}(\text{OH})_3$  粉末を 2.89 重量部、実施例 E 7 では  $\text{Er}_2\text{O}_3$  粉末を 1.14 重量部、実施例 E 8 では  $\text{Gd}_2\text{O}_3$  粉末を 1.15 重量部、実施例 E 9 では  $\text{Tm}_2\text{O}_3$  粉末を 1.14 重量部、実施例 E 10 では  $\text{Lu}_2\text{O}_3$  粉末を 1.14 重量部、実施例 E 11 では  $\text{ZnO}$  粉末を 1.24 重量部、実施例 E 12 では  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  粉末を 1.43 重量部、実施例 E 13 では  $\text{Y}_2\text{O}_3$  粉末を 0.63 重量部と  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  粉末を 0.72 重量部の割合で加えるようにした。

## 【0087】

ここで、上記のように水酸化ニッケル粒子の表面にナトリウム含有コバルト酸化物からなる導電層が形成された粉末に対して  $\text{WO}_3$  粉末と上記の各化合物の粉末とを混合させた場合、導電層が形成された水酸化ニッケル粒子全体の重量に対する  $\text{WO}_3$  粉末中におけるタングステン W の量は 2 重量%であった。

## 【0088】

また、導電層が形成された水酸化ニッケル粒子全体の重量に対して、上記のように加えた各化合物中におけるイットリウム Y、イッテルビウム Yb、カルシウム Ca、アルミニウム Al、エルビウム Er、ガドリニウム Gd、ツリウム Tm、ルテチウム Lu、亜鉛 Zn、ニオブ Nb の各元素 (M1) の量は、下記の表 6 に示すように、実施例 E 1 ~ E 12 においては各元素 (M1) の量がそれぞれ 1 重量%であり、また実施例 E 13 においてはイットリウム Y 及びニオブ Nb の各元素の量がそれぞれ 0.5 重量%で、合計で 1 重量%になっていた。

## 【0089】

そして、それ以外については、上記の実施例 1 の場合と同様にして、各アルカリ蓄電池用ニッケル極を作製し、このようにして作製した各アルカリ蓄電池用ニッケル極を正極に用い、上記の実施例 1 の場合と同様にして、実施例 E 1 ~ E 13 の各アルカリ蓄電池を作製した。

## 【0090】

次に、上記のようにして作製した実施例 E 1 ~ E 13 の各アルカリ蓄電池についても、上記の実施例 1 の場合と同様にして、25℃の温度条件下において充放電を繰り返して行い、5 サイクル目の放電容量を求め、その後、60℃の高温条

件下において充放電を繰り返して行い、放電容量が60℃の高温条件下における1サイクル目の放電容量の80%以下に低下するまでのサイクル数を求めた。

【0091】

そして、上記の実施例1のアルカリ蓄電池における5サイクル目の放電容量及びサイクル数を100とし、実施例E1～E13の各アルカリ蓄電池における放電容量及びサイクル数の相対指数を容量特性及び充放電サイクル特性として、下記の表6に示した。

【0092】

【表6】

	WO <sub>3</sub> 以外の添加物の種類	M1の種類	M1の割合(重量%)	容量特性	充放電サイクル特性
実施例E1	Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Y	1	100	123
実施例E2	Y	Y	1	100	119
実施例E3	Y(OH) <sub>3</sub>	Y	1	100	119
実施例E4	Yb <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Yb	1	99	110
実施例E5	Ca(OH) <sub>2</sub>	Ca	1	100	108
実施例E6	Al(OH) <sub>3</sub>	Al	1	100	108
実施例E7	Er <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Er	1	100	111
実施例E8	Gd <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Gd	1	99	107
実施例E9	Tm <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Tm	1	98	112
実施例E10	Lu <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Lu	1	98	112
実施例E11	ZnO	Zn	1	100	113
実施例E12	Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	Nb	1	100	115
実施例E13	Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	Y Nb	0.5 0.5	100	117
実施例1	—	—	—	100	100

【0093】

この結果、ナトリウム含有コバルト酸化物からなる導電層が形成された水酸化ニッケル粒子に対して $WO_3$  粉末と一緒に $Y_2O_3$  粉末等を添加させたアルカリ蓄電池用ニッケル極を用いた実施例 E 1～E 13 の各アルカリ蓄電池は、上記の実施例 1 のアルカリ蓄電池よりも高温条件下における充放電サイクル特性が優れていた。その中でも、イットリウム又はその化合物の粉末を添加させた実施例 E 1～E 3 及び E 13 の各アルカリ蓄電池においては、高温環境下における充放電サイクル特性がさらに向上しており、特に、 $Y_2O_3$  の粉末を添加させた実施例 E 1 のアルカリ蓄電池において、高温環境下における充放電サイクル特性が最も向上していた。

## 【0094】

(実施例 E 1. 1～E 1. 8)

実施例 E 1. 1～E 1. 8 においては、アルカリ蓄電池用ニッケル極を作製するにあたり、上記の実施例 1 の場合と同様にして、活物質である水酸化ニッケル粒子の表面にナトリウム含有コバルト酸化物からなる導電層が形成された粉末を得た後、このように導電層が形成された粉末に、上記の実施例 E 1 の場合と同様に、平均粒径が $1\mu m$ の $WO_3$  粉末と一緒に $Y_2O_3$  粉末を混合させるようにした。

## 【0095】

ここで、この実施例 E 1. 1～E 1. 8 においては、上記のように導電層が形成された粉末に平均粒径が $1\mu m$ の $WO_3$  粉末と一緒に $Y_2O_3$  粉末を混合させるにあたり、これらの添加量を上記の実施例 E 1 の場合と変更し、導電層が形成された水酸化ニッケル粒子全体の重量に対するタングステン元素及びイットリウム元素の量を、下記の表 7 に示すように、実施例 E 1. 1 ではタングステン元素 W とイットリウム元素 Y の量がそれぞれ 0.05 重量% で合計量が 0.1 重量%、実施例 E 1. 2 ではタングステン元素 W とイットリウム元素 Y の量がそれぞれ 0.1 重量% で合計量が 0.2 重量%、実施例 E 1. 3 ではタングステン元素 W とイットリウム元素 Y の量がそれぞれ 0.2 重量% で合計量が 0.4 重量%、実施例 E 1. 4 ではタングステン元素 W とイットリウム元素 Y の量がそれぞれ 0.3 重量% で合計量が 0.6 重量%、実施例 E 1. 5 ではタングステン元素 W とイ

ットリウム元素Yの量がそれぞれ0.5重量%で合計量が1重量%、実施例E1.6ではタングステン元素Wとイットリウム元素Yの量がそれぞれ1重量%で合計量が2重量%、実施例E1.7ではタングステン元素Wとイットリウム元素Yの量がそれぞれ2重量%で合計量が4重量%、実施例E1.8ではタングステン元素Wとイットリウム元素Yの量がそれぞれ3重量%で合計量が6重量%になるようにした。

## 【0096】

そして、それ以外については、上記の実施例1の場合と同様にして、各アルカリ蓄電池用ニッケル極を作製し、このようにして作製した各アルカリ蓄電池用ニッケル極を正極に用い、上記の実施例1の場合と同様にして、実施例E1.1～E1.8の各アルカリ蓄電池を作製した。

## 【0097】

次に、上記のようにして作製した実施例E1.1～E1.8の各アルカリ蓄電池についても、上記の実施例1の場合と同様にして、25℃の温度条件下において充放電を繰り返して行い、5サイクル目の放電容量を求め、その後、60℃の高温条件下において充放電を繰り返して行い、放電容量が60℃の高温条件下における1サイクル目の放電容量の80%以下に低下するまでのサイクル数を求めた。

## 【0098】

そして、上記の実施例1のアルカリ蓄電池における5サイクル目の放電容量及びサイクル数を100とし、実施例E1.1～E1.8の各アルカリ蓄電池における放電容量及びサイクル数の相対指数を容量特性及び充放電サイクル特性として、下記の表7に示した。

## 【0099】

【表 7】

	Wの割合 (重量%)	Yの割合 (重量%)	W+Yの割合 (重量%)	容量特 性	充放電サイ クル特性
実施例 E 1. 1	0. 0 5	0. 0 5	0. 1	1 0 0	8 6
実施例 E 1. 2	0. 1	0. 1	0. 2	1 0 0	9 7
実施例 E 1. 3	0. 2	0. 2	0. 4	1 0 0	1 1 9
実施例 E 1. 4	0. 3	0. 3	0. 6	1 0 0	1 2 3
実施例 E 1. 5	0. 5	0. 5	1	1 0 0	1 2 6
実施例 E 1. 6	1	1	2	1 0 0	1 2 3
実施例 E 1. 7	2	2	4	9 6	1 2 1
実施例 E 1. 8	3	3	6	9 1	1 1 5
実施例 E 1	2	1	3	1 0 0	1 2 3
実施例 1	2	—	2	1 0 0	1 0 0

## 【0 1 0 0】

この結果、ナトリウム含有コバルト酸化物からなる導電層が形成された水酸化ニッケル粒子に対して $W O_3$  粉末と $Y_2 O_3$  粉末とを添加させるにあたり、導電層が形成された水酸化ニッケル粒子に対するタングステン元素Wとイットリウム元素Yとの合計量が0. 1重量%以下になると、高温条件下における充放電サイクル特性が低下し、またタングステン元素Wとイットリウム元素Yとの合計量が6重量%以上になると、容量特性が低下した。

## 【0 1 0 1】

このため、ナトリウム含有コバルト酸化物からなる導電層が形成された水酸化ニッケル粒子に対して $W O_3$  粉末と $Y_2 O_3$  粉末とを添加させる場合、導電層が形成された水酸化ニッケル粒子に対するタングステン元素Wとイットリウム元素Yとの合計量を0. 2～4重量%の範囲にすることが好ましく、より好ましくはタングステン元素Wとイットリウム元素Yとの合計量が0. 6～3重量%の範囲



になるようにする。

【0102】

(実施例 F 1 ~ F 1 2)

実施例 F 1 ~ F 1 2 においては、アルカリ蓄電池用ニッケル極を作製するにあたり、167 g の硫酸ニッケルに対して、実施例 F 1 では硫酸アルミニウムを 9.71 g、実施例 F 2 では硫酸マンガン を 8.6 g、実施例 F 3 では硫酸コバルトを 8.8 g、実施例 F 4 では硫酸亜鉛を 9.20 g、実施例 F 5 では硝酸カルシウムを 9.30 g、実施例 F 6 では硫酸マグネシウムを 6.83 g、実施例 F 7 では硫酸イットリウムを 13.04 g、実施例 F 8 では硫酸イッテルビウムを 17.98 g、実施例 F 9 では硫酸マンガン を 18.0 g、実施例 F 10 では硫酸マンガン を 22.2 g、実施例 F 11 では硫酸マンガン を 4.2 g と硫酸コバルトを 4.28 g、実施例 F 12 では硫酸コバルトを 4.28 g と硫酸亜鉛を 4.6 g 加えるようにした。

【0103】

そして、これらを溶解させた 5 リットルの各水溶液に、5 重量% のアンモニア水溶液と 10 重量% の水酸化ナトリウム水溶液とを同時に滴下し、pH を 11 に保持しながら、これらを反応させた後、沈殿物を濾取し、これを水洗し、乾燥させて、水酸化ニッケル中に Al, Mn, Co, Zn, Ca, Mg, Y, Yb の各元素 (M2) が固溶された水酸化ニッケル粉末を得た。

【0104】

ここで、水酸化ニッケル中におけるニッケル Ni と、固溶された Al, Mn, Co, Zn, Ca, Mg, Y, Yb の各元素 (M2) との総量に対する各元素 (M2) の割合は、下記の表 8 に示すように、実施例 F 1 ~ F 8 では何れも 5 原子%、実施例 F 9 では 10 原子%、実施例 F 10 では 12 原子%、実施例 F 11 では Mn が 2.5 原子% と Co が 2.5 原子%、実施例 F 11 では Co が 2.5 原子% と Zn が 2.5 原子% になっていた。

【0105】

そして、上記の各元素 (M2) が固溶された水酸化ニッケル粉末を用いる以外は、上記の実施例 1 の場合と同様にして、各アルカリ蓄電池用ニッケル極を作製

し、このようにして作製した各アルカリ蓄電池用ニッケル極を正極に用い、上記の実施例 1 の場合と同様にして、実施例 F 1 ～ F 1 2 の各アルカリ蓄電池を作製した。

【 0 1 0 6 】

次に、上記のようにして作製した実施例 F 1 ～ F 1 2 の各アルカリ蓄電池についても、上記の実施例 1 の場合と同様にして、25℃の温度条件下において充放電を繰り返して行い、5 サイクル目の放電容量を求め、その後、60℃の高温条件下において充放電を繰り返して行い、放電容量が60℃の高温条件下における1 サイクル目の放電容量の80%以下に低下するまでのサイクル数を求めた。

【 0 1 0 7 】

そして、上記の実施例 1 のアルカリ蓄電池における5 サイクル目の放電容量及びサイクル数を100とし、実施例 F 1 ～ F 1 2 の各アルカリ蓄電池における放電容量及びサイクル数の相対指数を容量特性及び充放電サイクル特性として、下記の表 8 に示した。

【 0 1 0 8 】

【表 8】

	M2の種類	M2 / (Ni + M2) の割合 (原子%)	容量特性	充放電サイクル特性
実施例 F 1	Al	5	100	110
実施例 F 2	Mn	5	98	110
実施例 F 3	Co	5	100	113
実施例 F 4	Zn	5	100	113
実施例 F 5	Ca	5	100	109
実施例 F 6	Mg	5	98	108
実施例 F 7	Y	5	100	110
実施例 F 8	Yb	5	100	109
実施例 F 9	Mn	10	97	111
実施例 F 10	Mn	12	88	110
実施例 F 11	Mn Co	2.5 2.5	100	111
実施例 F 12	Co Zn	2.5 2.5	100	116
実施例 1	—	—	100	100

## 【0109】

この結果、アルカリ蓄電池用ニッケル極に上記の各元素 (M2) が固溶された水酸化ニッケル粉末を用いた実施例 F 1 ~ F 12 の各アルカリ蓄電池は、上記の実施例 1 のアルカリ蓄電池よりさらに高温条件下における充放電サイクル特性が優れていた。しかし、M2 (本実施例では Mn) の固溶量が多くなった実施例 F 10 のアルカリ蓄電池においては容量特性が低下していた。

## 【0110】

(実施例 G 1 ~ G 12)

実施例 G 1 ~ G 12 においては、上記の実施例 1 のアルカリ蓄電池において使用するアルカリ電解液の種類だけを変更し、それ以外は、上記の実施例 1 の場合

と同様にして、実施例G1～G12の各アルカリ蓄電池を作製した。

【0111】

ここで、実施例G1～G12においては、アルカリ電解液1リットル中に溶解させるKOH、NaOH、LiOH・H<sub>2</sub>Oの量を、実施例1の場合と変更し、実施例G1ではKOHを336.6g、NaOHを20.0g、LiOH・H<sub>2</sub>Oを0.42gにし、実施例G2ではKOHを336.6g、NaOHを20.0g、LiOH・H<sub>2</sub>Oを4.19gにし、実施例G3ではKOHを336.6g、NaOHを20.0g、LiOH・H<sub>2</sub>Oを83.8gにし、実施例G4ではKOHを336.6g、NaOHを20.0g、LiOH・H<sub>2</sub>Oを92.0gにし、実施例G5ではKOHを336.6g、NaOHを4.0g、LiOH・H<sub>2</sub>Oを41.9gにし、実施例G6ではKOHを336.6g、NaOHを8.0g、LiOH・H<sub>2</sub>Oを41.9gにし、実施例G7ではKOHを336.6g、NaOHを160.0g、LiOH・H<sub>2</sub>Oを41.9gにし、実施例G8ではKOHを336.6g、NaOHを168.0g、LiOH・H<sub>2</sub>Oを41.9gにし、実施例G9ではKOHを168.3g、NaOHを20.0g、LiOH・H<sub>2</sub>Oを41.9gにし、実施例G10ではKOHを224.4g、NaOHを20.0g、LiOH・H<sub>2</sub>Oを41.9gにし、実施例G11ではKOHを561.0g、NaOHを20.0g、LiOH・H<sub>2</sub>Oを41.9gにし、実施例G12ではKOHを673.2g、NaOHを20.0g、LiOH・H<sub>2</sub>Oを41.9gにした。そして、この実施例G1～G12において用いたアルカリ電解液中におけるKOH、NaOH、LiOHの各濃度(mol/l)を下記の表9に示した。

【0112】

次に、上記のようにして作製した実施例G1～G12の各アルカリ蓄電池についても、上記の実施例1の場合と同様にして、25℃の温度条件で5サイクル充放電を繰り返して行い、5サイクル目の放電容量を求め、その後、60℃の高温条件で充放電を繰り返して行い、放電容量が60℃の高温条件での1サイクル目の放電容量の80%以下に低下するまでのサイクル数を求めた。

【0113】

そして、上記の実施例 1 のアルカリ蓄電池における 5 サイクル目の放電容量及びサイクル数を 1 0 0 とし、実施例 G 1 ~ G 1 2 の各アルカリ蓄電池における放電容量及びサイクル数の相対指数を容量特性及び充放電サイクル特性として、下記の表 9 に示した。

【 0 1 1 4 】

【表 9】

	KOH濃度 (mol/l)	NaOH濃度 (mol/l)	LiOH濃度 (mol/l)	容量特性	充放電サイ クル特性
実施例 1	6. 0	0. 5	1. 0	100	100
実施例 G 1	6. 0	0. 5	0. 0 1	95	87
実施例 G 2	6. 0	0. 5	0. 1	98	99
実施例 G 3	6. 0	0. 5	2. 0	100	103
実施例 G 4	6. 0	0. 5	2. 2	97	84
実施例 G 5	6. 0	0. 1	1. 0	97	86
実施例 G 6	6. 0	0. 2	1. 0	99	100
実施例 G 7	6. 0	4. 0	1. 0	101	101
実施例 G 8	6. 0	4. 2	1. 0	101	84
実施例 G 9	3. 0	0. 5	1. 0	91	87
実施例 G 10	4. 0	0. 5	1. 0	97	96
実施例 G 11	10. 0	0. 5	1. 0	102	98
実施例 G 12	12. 0	0. 5	1. 0	106	80

【 0 1 1 5 】

この結果、アルカリ電解液中における KOH の濃度が 4. 0 ~ 10. 0 mol / l、NaOH の濃度が 0. 2 ~ 4. 0 mol / l、LiOH の濃度が 0. 1 ~ 2. 0 mol / l の範囲になったアルカリ電解液を用いた実施例 1 及び実施例 G 2, G 3, G 6, G 7, G 10, G 11 の各アルカリ蓄電池は、アルカリ電解液中における KOH、NaOH、LiOH の各モル濃度が上記の範囲になっていな

い実施例 G 1, G 4, G 5, G 8, G 9, G 1 2 のアルカリ蓄電池より高温条件下における充放電サイクル特性が優れていた。

#### 【0 1 1 6】

##### 【発明の効果】

以上詳述したように、この発明においては、水酸化ニッケルからなる活物質粒子を含むペーストを導電性芯体に塗布し、これを乾燥させたアルカリ蓄電池用ニッケル極において、上記の活物質粒子の表面に、ナトリウム含有コバルト酸化物からなる導電層を形成すると共にタングステン又はその化合物の粉末を添加させるようにしたため、ナトリウム含有コバルト酸化物からなる導電層により電極内における集電性が高くなって、活物質の利用率が向上すると共に、高温環境下において充放電させた場合において、その放電時にこのナトリウム含有コバルト酸化物が水酸化コバルトに還元されてアルカリ蓄電池におけるアルカリ電解液中に溶解するのが抑制されるようになった。また、放電時にナトリウム含有コバルト酸化物の一部が水酸化コバルトに還元されたとしても、上記のタングステン又はその化合物の作用により、水酸化コバルトがアルカリ電解液中に溶解して析出する速度が遅くなり、水酸化コバルトが活物質粒子の表面において偏析するのが防止されると共に、水酸化コバルトの一部が活物質粒子の細孔内に拡散するのも抑制されるようになった。

#### 【0 1 1 7】

この結果、このようなアルカリ蓄電池用ニッケル極を正極に用いたアルカリ蓄電池においては、十分な電池容量が得られると共に、高温環境下において充放電サイクル特性が著しく向上した。

##### 【図面の簡単な説明】

##### 【図 1】

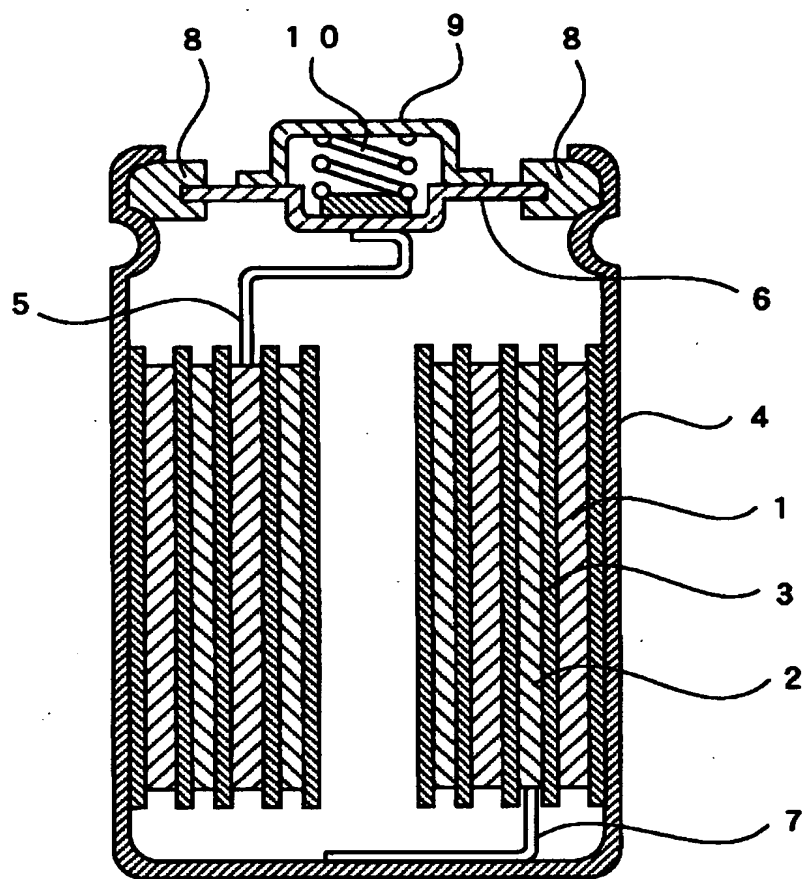
この発明の実施例及び比較例において作製したアルカリ蓄電池の概略断面図である。

##### 【符号の説明】

- 1 正極（ニッケル極）
- 2 負極

【書類名】 図面

【図 1】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 水酸化ニッケルからなる活物質粒子を含むペーストを導電性芯体に塗布し乾燥させたアルカリ蓄電池用ニッケル極を正極に使用したアルカリ蓄電池において、高温環境下における充放電サイクル特性を向上させる。

【解決手段】 水酸化ニッケルからなる活物質粒子を含むペーストを導電性芯体に塗布し、これを乾燥させたアルカリ蓄電池用ニッケル極 1 において、上記の活物質粒子の表面に、ナトリウム含有コバルト酸化物からなる導電層を形成すると共に、タングステン又はその化合物の粉末を添加させるようにし、またこのアルカリ蓄電池用ニッケル極をアルカリ蓄電池の正極に用いた。

【選択図】 図 1



出 願 人 履 歷 情 報

識別番号 [000001889]

1. 変更年月日 1993年10月20日

[変更理由] 住所変更

住 所 大阪府守口市京阪本通2丁目5番5号

氏 名 三洋電機株式会社